

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113338

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. C09D 11/10

C08G 73/10

(21)Application number : 2001-342587

(71)Applicant : PI R & D CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2001

(72)Inventor : UIN MOO SOO
GOSHIMA TOSHIYUKI
KIN KOSHU
ISHII HIROYUKI
KYO EIKA
ITAYA HIROSHI

(54) HEAT-RESISTANT BLOCK COPOLYIMIDE COMPOSITION FOR SCREEN PRINTING
USE AND COMPOSITION OF INK USING THE POLYIMIDE AND METHOD OF FORMING
COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide screen printing varnish composition and a polyimide paste composition excellent in dense fine pattern design and continuous printability by screen printing method without using any photoresist method and photoprinting method and capable of easily forming adhesive layer or protective layer with high heat resistance and high electrical insulation.

SOLUTION: The polyimide screen printing varnish comprises a solvent-soluble block copolyimide resin component, electrical insulating inorganic filler and/or resin-coated inorganic filler (in the form of microparticles 0.001-100 μ m in mean size) and resin filler of either epoxy resin, maleimide resin, polyurethane resin, polyimide, polyamide or triazine compound (in the form of microparticles 0.05-100 μ m in mean size) which is sparingly soluble to the polyimide solution at $\leq 50^{\circ}$ C; wherein the fillers account for 2-50 wt.% of the resin on a solid basis, and the varnish varies in viscosity and thixotropy depending on the particle shape, kind and compounding ratio of the fillers. The objective polyimide composition is suitable for screen printing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-113338
(P2003-113338A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	4 J 0 3 9
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数12 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-342587 (P2001-342587)

(22) 出願日 平成13年10月3日 (2001.10.3)

(71) 出願人 397025417

株式会社ビーアイ技術研究所
神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5

(72) 発明者 ウインモーター

神奈川県横浜市磯子区磯子2丁目27番11号
406室

(72) 発明者 五島 敏之

神奈川県横浜市金沢区富岡東1丁目27番2
号 201室

(72) 発明者 金 行洲

神奈川県横浜市港南区富港南台2丁目1番
6号 504室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スクリーン印刷用の耐熱性ブロック共重合ポリイミド組成物及びそのポリイミドを用いるインキの組成と塗膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 フォトレジスト法及びフォトリソ法を用いずに、スクリーン印刷法により、緻密な微細パターン形状及び連続印刷性に優れており、耐熱性、高絶縁性に優れた接着層または保護層を容易に形成することができるポリイミドスクリーン印刷ワニス組成物及びポリイミドペースト組成物の提供すること。

【解決手段】 ポリイミドスクリーン印刷ワニスは、溶媒可溶のブロック共重合ポリイミド樹脂成分に絶縁性無機フィラー及び/又は樹脂コートした無機フィラー（平均粒子0.001 μ m～100 μ mの微粒子）、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物フィラー（平均粒子0.05 μ m～100 μ mの微粒子）のいずれかであり50℃以下でポリイミド溶液に難溶であることを特徴とする。又、フィラーが樹脂固形に対して重量2～50%含有しており、フィラーの形状、種類、配合率によって粘度やチクソ性に変化することを特徴し、スクリーン印刷するのに好適であるポリイミド組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクトン及び塩基よりなる酸触媒の存在下でテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを重合した溶媒可溶のスクリーン印刷用のブロック共重合ポリイミド組成物。

【請求項2】 γ-バレロラクトンとピリジン又は/及びメチルモルホリンの二成分系触媒の存在下でテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを160～200℃に加熱してイミド化オリゴマーを作り、ついでテトラカルボン酸二無水物及び/又は芳香族ジアミンを全酸二無水物と芳香族ジアミンのモル比が1:0.95～1:1.05になるように加えて、加熱、脱水して得られたブロック共重合ポリイミド樹脂組成物。

【請求項3】 テトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物から選ばれることを特徴とする。

【請求項4】 ブロックポリイミド樹脂成分の芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノ-4-メチルピリジン、4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン、ジアミノシロキサン化合物などが挙げられる。

【請求項5】 反応に用いる有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、テトラメチル尿素、ブチロラクトン、アニソール、シクロヘキサノン、ラクトン系溶媒等が挙げられる。また、二種類以上の溶媒を混合して用いられる。

【請求項6】 溶剤がラクトン系溶剤、スルホラン、アニソール、シクロヘキサノン、グライム系溶剤、グリコールのモノメチルエーテル類、グリコールのジエチルエーテル類、グリコールのモノエチルエーテル類、グリコールのモノアセチル化物、グリコールのジアセチル化物、セロソルブ類、環状エーテル類から選択される少なくとも1種類よりなることを特徴とするポリイミドスクリーン印刷ワニス。

【請求項7】 耐熱樹脂ワニスの印刷性を向上するため、ブロック共重合ポリイミド溶液に絶縁性無機フィラー及び/又は樹脂コートした無機フィラー及び/又は樹脂フィラーを樹脂固形分に対して重量部含有することを特徴とした接着組成物を用いる請求項1記載の印刷用ワニス。

【請求項8】 請求項1のブロック共重合ポリイミド溶液に絶縁性無機フィラー及び/又は樹脂コートした無機フィラー、平均粒子0.001μm～100μmの微粒子(エロジル、酸化アルミニウム、二酸化チタン等である)が樹脂固形分に対して重量2～50%含有し、フィラーの形状、種類、配合率によって粘度やチクソ性が変化することを特徴とする。

【請求項9】 請求項1のブロック共重合ポリイミド溶液に添加した樹脂フィラーは、平均粒子0.05μm～100μmの微粒子状のエポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物のいずれかであり50℃以下でポリイミド溶液に難溶であることを特徴とする。それぞれのフィラーは樹脂固形分に対して2～50重量%である。

【請求項10】 請求項1のポリイミドにおけるスチレン換算の重量分子量は2万5000乃至40万、好ましくは3万乃至20万であり、その熱分解開始温度が450℃以上である耐熱性ポリイミド組成物。

【請求項11】 請求項1のブロック共重合ポリイミド溶液に約100ppm～約10重量%の界面活性剤を含有していることを特徴とするポリイミドスクリーン印刷ワニス。

【請求項12】 請求項11のポリイミドスクリーン印刷ペーストは印刷過程で部材であるメタルマスク又はスクリーンステンシル金属メッシュを用いて基板の表面にだけ、にじみ等の欠陥のない厚膜高精細パターンを形成する印刷方法の特徴とする。スクリーン印刷の適正な印刷条件は①クリアランスはスクリーン枠内寸の1/300程度、②スキージ印圧は100～300g/cm、③スキージ角度は65～75°、スキージ速度は40～150mm/secが好ましい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的特性およびフレキシブル性に優れ、耐熱性、絶縁性を有することから、エレクトロニクスの分野で各種電子機器の操作パネル等に使用されるフレキシブル配線板や半導体装置に使用されるシリコンウエハー、半導体チップ、半導体装置周辺の部材間、半導体チップ搭載用基板、放熱板、リードピン、半導体自身などの保護や絶縁及び接着に使用するための電子部品へのパターン形成を目的としたポリイミドスクリーン印刷ワニスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミドにおけるスクリーン印刷では部分的にイミド化したポリアミック酸の高濃度溶液をテンプレートに介して基板上に塗工し、その基板上で当該パターン化した塗膜を完全にイミド化する方法が知られている（特表平10-502869）。形成した塗膜は、イミド化するために高温処理（240～350℃）をする必要がある。これらの改良方法として、ポリイミド化合物によるスクリーン印刷形成方法が求められていた。

【0003】材料の高性能化に伴いポリイミドフレキシブルプリント基板の需要が増大している。現在、ポリイミドプリント基板としてはエポキシ系又はポリイミド系接着剤を用いて銅板とポリイミドフィルムを加熱接着した接着剤型及びこれらを用いない無接着剤型が作られている。また、半導体製造工程において、不導体、緩衝材、絶縁性塗膜として使用されている。ポリイミド塗膜におけるパターン形成は、フォトレジスト用のポリアミック酸前駆体を基板に塗工し、紫外光露光及び現像により感光部分又は非感光部分を溶解、さらに残ったポリアミック酸をイミド化させることにより行われる。また、部分的にイミド化したポリアミック酸の塗膜上にフォトレジスト塗膜を紫外線パターンに露光し、フォトレジスト塗膜の感光部分又は非感光部分を溶解させるとともにそのフォトレジストの下層のポリアミック酸塗膜も溶解させ、ポリアミック酸の残部をイミド化することによりパターンを写真技術的に形成することができる。しかし、いずれの方法においても紫外線露光を含み、パターン処理に数工程が必要である。

【0004】従来、半導体への保護層を形成する手法として、ポリアミック酸等の保護膜用ワニスをウエハー上にスピンコートして薄膜化することが実用化されている。しかし、この薄膜はポリイミド化する必要がある、工程も多く、装置も高価であった。さらに、このワニスは、膜厚が数μmの薄膜を形成することができるが、10μm以上の厚膜に制御しにくい。また、半導体の必要な部分にのみ薄膜を形成できないことから、フォトリソや所望の保護膜パターン形成などのさらなる工程が必要であった。

【0005】ところで、前記ポリイミド層に使用される

ワニスの第1の形態は、ポリアミック酸の状態で使用されるものであるが、ポリアミック酸は極性溶剤に溶解して供給されるため、加熱閉環（イミド化）する工程が必要となる。そのイミド化反応時には、形成されるポリイミド樹脂の収縮が大きいことが加工性の大きな問題となり、特に半導体ウエハー等に緻密なパターン状の保護層として成形することは困難である。また、ポリアミック酸は加水分解されやすい、ワニスの吸湿によってポリアミック酸が析出しやすい、常温でゆっくりと開環反応が進むためワニスの保存安定性が悪いなど多くの問題がある。

【0006】第2の形態は、イミド化の終了した閉環型ポリイミドとして用いるものであるが、このポリイミドは溶解性が低いために固形分の濃度を高くすることができず、ワニス化が難しい。また、その低い溶解性のために充填剤成分の添加量が制約され粘度の制御が難しい、チクソトロピー性が得られにくいなどの問題がある。

【0007】一方、別の方法として感光性を付与したポリイミド樹脂を用い、露光により樹脂パターン形成を行う方法も提案されている。しかしながら、この方法は感光性付与材料が制約される上、湿式では適用できない場合も多いことや高価であるという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のポリイミドは、ポリアミック酸を加工しなければならず、溶媒に難溶であるため、形成加工及びスクリーン印刷加工が困難であり、スクリーン印刷ペーストとして使用するには問題があった。本発明は、スクリーン印刷性が良好で、かつ、250℃以下の低温硬化が可能であり、硬化した際に耐熱性、可とう性、高絶縁性、接着性を有し、簡便な方法で緻密なパターン形成ができる電子部品用ポリイミドスクリーン印刷ワニスを提供する。これは、これまで印刷性の向上のため無機フィラーを添加するなどによりチクソトロピー性を得ていたポリイミドワニスについて、接着性低下などの問題点を解決すべく発明されたものである。

【0009】（発明の構成）

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究し、溶媒に可溶であるブロック共重合ポリイミド製造を完成し、さらにスクリーン印刷用ポリイミドペーストとして上記の問題点を解決した。本ブロック共重合ポリイミドワニスは、室温及び湿度が50%以下の環境でメッシュ又はメタルマスクを用いて基板の表面上ににじみが無く、パターン寸法を殆ど変化させないで目的のパターンを100回以上連続的に印刷塗布可能であることを特徴としている。また、固形分が多く（25～50%）、ポリイミド樹脂と樹脂フィラー、（エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物エポキシ樹脂）の重量割合が100：5～70である印刷用

樹脂組成物であり、耐熱性、可とう性、接着シート類との接着性に優れる皮膜を与える。そして、空隙や気泡のない信頼性に優れる均一な厚膜パターンを形成でき、塵やイオン性不純物が少なくかつ生産性に優れる耐熱樹脂ペーストの組成物を提供する。さらに、イミド化するための高温処理（240～350℃）が必要ないため250℃以下の低温硬化が可能である。

【0010】

【発明の好ましい実施態様】本発明のブロック共重合ポリイミド重合反応に用いる溶媒について説明する。本発明に使用するスクリーン印刷用ポリイミドは、溶剤可溶型のブロック共重合ポリイミドであり、重合反応には有機溶媒が用いられ、これらの溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N、N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、γ-ブチロラクトン（γBL）、アニソール、シクロヘキサノン、テトラメチル尿素、スルホラン等が用いられる。好ましくは、NMPやγBLが用いられる。

【0011】これらの溶剤中に、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、ほぼ等モル加え、触媒存在下で加熱して脱水イミド化反応することにより直接ポリイミド溶液を製造する。触媒は、2成分系の複合触媒である。γ-バレロラクトン、又はクロトン酸に、ピリジン又はN-メチルモルホリンを混合する。混合比は、1：1～5（モル当量）好ましくは、1：1～2である。水が存在すると、酸-塩基の複塩として、触媒作用を示し、イミド化が完了し、水が反応系外に出ると触媒作用を失う。この触媒の使用量は、テトラカルボン酸二無水物に対し1/100～1/5モル、好ましくは1/50～1/10モルである。溶剤可溶のブロックポリイミド化合物の一般的な製造は、米国特許5,502,143号に記載されている。

【0012】本発明に使用されるテトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、などの芳香族酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピシクロ〔2,2,オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪酸酸二無水物が挙げることができる。これらは単独でも2種類以上混合してもポリイミド組成物とすることができる。

【0013】芳香族ジアミンとしては、特に限定されないが、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミ

ン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノ-4-メチルピリジン、4,4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン、ジアミノシロキサン化合物等が用いられる。これらは単独でも2種類以上混合してもポリイミド組成物とすることができる。重合触媒を用いる直接イミド化方法の特徴は、3成分以上を混合してランダム共重合体とするよりもブロック共重合体とすることにより溶解性を高め、接着性を付与し、電気的、機械的特性を改善することにある。

【0014】まず、極性溶媒中、酸触媒の存在下で酸二無水物と芳香族ジアミンと加熱してイミドオリゴマーを生成させ、次いでこれに酸二無水物又は/及び芳香族ジアミンを加えて第2段階反応することによりポリイミドを生成する。この方法ではアミック酸間で起こる交換反応に起因するランダム共重合化を防止することができる。その結果、軟質のエラストマー型ポリイミドから硬質の構造用ポリイミドに至るまで、広範囲多様なブロック共重合ポリイミドが製造できる。

【0015】次に、前記のようにして得られたポリイミドの特性を説明する。

1) 熱的性質

ガラス転移温度：180～350℃

熱分解開始温度：400～550℃

2) 電気的性質

体積抵抗値：10（exp17）オーム以上

誘電率：2.5～3.5

3) 機械的性質

引張り強さ：10～25kgf/mm²

引張り伸び：20～200%

引張り弾性率：200-350 k f/mm²

4) 化学的性質

吸水率：0.2-1%

PCT：16H-100H

耐半田性：260℃、60秒以である

耐アルカリ性：5%苛性ソーダーに30分浸漬後重量減少が1-3%である

ブロック共重合ポリイミド溶液は、既にイミド化反応が行われているため、スクリーン印刷に際してイミド化反応が不要である

ポリイミド溶液として保存安定性が良好である

ポリイミド溶液として水に分解しない

本発明に使用するブロック共重合ポリイミドは、スクリーン印刷ワニスとして優れた特性を示すが、これに限らず、例えば導電性面状発熱体や、コンデンサー型電池の電極材、電気導電材料、電気抵抗材料等としての利用も可能である。

【0016】本発明のポリイミドは、ブロック共重合ポリイミドであり、共重合成分を選ぶことによりスクリーン印刷法に必要とされるポリマーの特性を付与することができる。例えば、接着基を導入することによって金属粒子や無機粒子に対する親和性、接着性を高めることができる(USP5,502,143)。

【0017】本発明において、チクソトロピー性、耐熱性及び密着性を向上させるため、ブロック共重合ポリイミド溶液に添加したマレイミド樹脂化合物は4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、ビス(4-マレイミド-3-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルエーテル、3,4'-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4,4'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、3,3'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,4-フェニレンビスマレイミド、2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンである。

又、マレイミド樹脂化合物以外にポリウレタン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、トリアジン化合物のいずれかである。これらは、平均粒子0.05μm~100μmの微粒子でポリイミド樹脂固形に対して重量2~50%が好ましく、さらに好ましくは2~10重量部の範囲でありブロック共重合ポリイミド溶液に50℃以下で難溶であることが特徴である。

【0018】本発明のスクリーン印刷用ポリイミドワニスには、絶縁性無機フィラーを使用することが好ましい。使用できる絶縁性無機フィラーとしては、アエロジル、球状シリカ、タルク、アルミナ、石英粉、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、マイカ等があり、単独また

は2種以上を併用することができる。好ましい絶縁性無機フィラーは、エロジル、球状シリカ、アルミナの粉末等があげられる。また、絶縁性フィラーの平均粒径は、0.01μm~100μmが好ましく、さらに好ましくは0.05μm~40μmである。粒径が0.01μm未満の場合は、増粘効果が大きくワニスの粘度を制御することが困難である。また、樹脂固形分に対する絶縁性無機フィラーの量は、2~50重量部が好ましく、さらに好ましくは2~10重量部の範囲である。

10 【0019】本発明のペースト状のポリイミド組成物におけるスクリーン印刷では、脱溶媒するのみでポリイミド膜パターンを得ることができる。脱溶媒の条件としては、コーティング膜厚により、オープンあるいはホットプレートにより30~250℃で行うが、処理時間の全体に亘って一定の温度であっても良く、徐々に昇温させながら行うこともできる。脱溶媒処理における最高温度は90℃~220℃の範囲とし、5~60分間、空気あるいは窒素などの不活性雰囲気下で加熱することが好ましい。本発明に使用するポリイミド溶液の製造方法と、その特性を実施例で具体的に説明する。なお、酸二無水物、芳香族ジアミンの組み合わせにより種々の特性を持ったポリイミドが得られることから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明する。

合成例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた3リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(BCD)198.55g(800ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル80.08g(400ミリモル)、γ-バレロラクトン12.01g(120ミリモル)、ピリジン18.98g(240ミリモル)、γ-ブチロラクトン(γBL)671g、トルエン80gを仕込む。室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温して1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。ついで、室温に冷却し3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物128.89g(400ミリモル)、2,6-ジアミノピリジン43.65g(400ミリモル)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン173.00g(400ミリモル)、γBL200g、トルエン80gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら7時間反応させた。還流物を系外に除くことにより40%濃度のポリイミド溶液を得た。このようにして得られたポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー社製)により測定したところ、スチレン換算分子量は数

平均分子量 (Mn) 22,000、重量平均分子量 (Mw) 45,000、Z平均分子量 (Mz) 76,000、 $Mw/Mn=2.02$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ガラス転移温度 (Tg) は、277.5℃、分解開始温度は417.0℃であった。

【0021】合成例2

ステンレススチール製の錠型攪拌器を取り付けた2リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.22g (100ミリモル)、2, 4-ジアミノトルエン6.11g (50ミリモル)、 γ -バレロラクトン1.50g (15ミリモル)、ピリジン2.37g (30ミリモル)、 γ BL150g、トルエン30gを仕込む。室温、窒素雰囲気下、180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温して1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。ついで、室温に冷却し、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 14.71g (50ミリモル)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン25.93g (50ミリモル)、2, 6-ジアミノピリジン5.46g (50ミリモル)、 γ BL35g、トルエン30gを加え、180℃、180rpmで攪拌しながら5時間反応させた。還流物を系外に除くことにより30%濃度のポリイミド溶液を得た。このようにして得られたポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (東ソー社製) により測定したところ、スチレン換算分子量は数平均分子量 (Mn) 22,000、重量平均分子量 (Mw) 42,000、Z平均分子量 (Mz) 72,000、 $Mw/Mn=1.91$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ガラス転移温度 (Tg) は、276.9℃、分解開始温度は464.3℃であった。

【0022】合成例3

BCD49.64g (200ミリモル)、3, 5-ジアミノ安息香酸45.65g (300ミリモル)、 γ -バレロラクトン5.01g (50ミリモル)、ピリジン7.91g (100ミリモル)、N-メチルピロリドン

(NMP) 408g、トルエン40g及びBPDA88.27g (300ミリモル)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン43.25g (100ミリモル)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.05g (100ミリモル)、 γ BL175g、トルエン40gを用い、合成例1と同様の方法により30%濃度のポリイミド溶液を得た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0023】合成例4

BPDA176.53g (600ミリモル)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン86.50g (200ミリモル)、ジアミノシロキサン (Mw 830) 83.00g (100ミリモル)、 γ -バレロラクトン9.01g (90ミリモル)、ピリジン14.24g (180ミリモル)、NMP750g、トルエン80g及びBTDA96.67g (300ミリモル)、2, 4-ジアミノトルエン48.87g (400ミリモル)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン82.10g (200ミリモル)、NMP62g、トルエン40gを用い、合成例1と同様の方法により40%濃度のポリイミド溶液を得た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0024】合成例5

BTDA64.45g (200ミリモル)、2, 4-ジアミノトルエン48.87g (100ミリモル)、 γ -バレロラクトン3.00g (30ミリモル)、ピリジン4.75g (60ミリモル)、 γ BL400g、トルエン40g及びBTDA32.22g (100ミリモル)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン60.55g (140ミリモル)、3, 5-ジアミノ安息香酸4.56g (30ミリモル)、2, 6-ジアミノピリジン3.27g (30ミリモル)、 γ BL99.4g、トルエン40gを用い、合成例1と同様の方法により25%濃度のポリイミド溶液を得た。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

合成例	樹脂固形分	溶媒	分子量 重量平均	ガラス転移 温度/℃	熱分解開始 温度/℃
1	40%	γBL	75,000	277.5	417.0
2	40%	γBL	72,000	276.9	464.3
3	30%	γBL/NMP	93,000	283.0	428.6
4	40%	NMP	40,000	220.6	419.4
5	25%	γBL	123,000	257.8	459.3

【0026】実施例1

合成例1で合成したポリイミドワニスに、シリカ微粉末（日本アエロジル社製、商品名AEROSIL 200、1次粒子の平均粒径0.016μm）を添加した後、ノリタケ社製のNR-120Aセラミック三本ロールミルにて充分に混合して本発明のスクリーン印刷用ポリイミドペーストを得た。

【0027】実施例2～9については、使用したポリイミド

*ミドワニスの樹脂固形分濃度（重量%）、添加するフィラーの1次粒子平均粒径、シリカ及び樹脂ファラーの種類及びポリイミド樹脂固形分100重量部に対する添加量（重量部）を示し、実施例1と同様にして作製し、表2に示す。

【0028】

【表2】

	ワニス	溶剤	濃度（%） 固形分	フィラー 種類	一次粒子平均粒径 フィラー	含有量 フィラー
実施例1	合成1	γBL	40	RX200（日本アエロジル社製）	0.016μ	10部
実施例2	合成2	γBL	40	R972（日本アエロジル社製）	0.016μ	10部
実施例3	合成2	γBL	40	RX200（日本アエロジル社製）	0.016μ	10部
実施例4	合成3	γBL		E-200A（日本シリカ工業社製）	0.3μ	5部

実施例 5	合成 3	NMP	R972 (日本アエロジル 社製)	0.016 μ	10部
			E-200A (日本シリカ 工業社製)	0.3 μ	5部
実施例 6	合成 4	NMP	R972 (日本アエロジル 社製)	0.016 μ	10部
			E-200A (日本シリカ 工業社製)	0.3 μ	5部
実施例 7	合成 4	NMP	E-200A (日本シリカ 工業社製)	0.016 μ	10部
			自社製ポリイミドフィラー	1~3 μ	3部
実施例 8	合成 5	γ BL	R972 (日本アエロジル 社製)	0.016 μ	10部
			自社製ポリイミドフィラー	1~3 μ	3部
実施例 9	合成 5	γ BL	自社製ポリイミドフィラー	1~3 μ	5部

【0029】(スクリーン印刷性の評価) 実施例は、ビーアイのテスト用スクリーンマスクを用いてマイクロテック社製MT-550 TVCスクリーン印刷機にて、スクリーン印刷し、次の項目について特性を評価した。

1) パターン形状については、ビーアイ技術研究所の微細パターン(L(線幅)/S(線間隔)=30、40、50、60、70、80、100、150、200のもの、テスト用印刷スクリーン(400メッシュのステンレス製、乳剤厚16 μ m)を用いてSUS板にスクリーン印刷を連続で10ショット行った後、室温で5~10分間レベリングを行い、90℃、180℃、250℃の熱風オープンにて各20分間加熱して有機溶剤成分を乾

燥させたものについて、パターンの形状を目視及び光学顕微鏡で評価を行った。評価は、パターンの「ニジミまたはタレ不良(パターン幅方向にペーストが広がり、隣のパターンと接続したブリッジ状態の不良)」、「かすれ不良(印刷パターンの所定の大きさより小さく印刷されたもの、パターンの欠けの不良)」、「ボイドまたはカケ」、及び「ローリング性(スキージの移動時にペーストがスクリーン上でスキージの進行方向側の前面で、ほぼ円柱状態で回転流動する時の回転状態の不良)」について行った。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

	パターン形状不良数 (N = 1 0 0)					形状評価	
	タレ不良	ニジミ又は	かすれ不良	ボイド又は カケ	ローリング 性		合計
実施例 1	3		3	0	△	7	良好
実施例 2	1		2	0	○	3	良好
実施例 3	0		1	0	○	1	良好
実施例 4	0		1	0	○	1	良好
実施例 5	0		1	0	○	1	良好
実施例 6	0		0	0	◎	0	良好
実施例 7	0		0	0	◎	0	良好
実施例 8	0		0	0	◎	0	良好
実施例 9	0		0	0	◎	0	良好

【0031】2) 連続印刷性連続印刷性(パターン寸法をほとんど変化させずに目的パターンを100回連続してスクリーン印刷できる)の評価は、前記パターンを連続印刷し、印刷開始から10ショット目、それ以降については10ショット毎に100ショットまでパターンを抜き取り、パターン評価の場合と同様な条件に乾燥した後、前記と同じパターンの形状を目視及び光学顕微鏡で*

*観察した。これらの結果を表4に示す。なお、表中連続ショットの○印は良好なパターン形状、×印は不良なパターン形状あったことを意味する。但し、パターン形状が著しく悪化した場合は印刷を中止した。

【0032】

【表4】

	連続ショット回数									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
実施例 1	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
実施例 2	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
実施例 3	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表3及び表4の結果からわかるように、本発明のスクリーン印刷用ポリイミドワニスは、パターン形状及び連続印刷性に優れていた。

【0033】

【発明の効果】本発明のスクリーン印刷用ポリイミドワニス、パターン形状及び連続印刷性に優れており、スクリーン印刷により、耐熱性、高絶縁性に優れた接着層

または保護層を容易に形成することができる。特に従来の表面保護膜や層間絶縁膜用ポリイミド膜の像形成はフォトレジストを用いて、フォトエッチング法によって行われてきたが、近年、感光性ポリイミドを用いるフォトリソ法技術が大きく進んだため、像形成工程がより簡略化され、エレクトロニクス分野でのポリイミドの適用が広まってきた。しかし、感光性、非感光性に関係

なくこれまでポリイミドはほとんどが塗布効率に劣るスピンナ回転塗布で使用されており、塗布効率向上とともに像形成工程の一層簡略化が課題となっている。そこで、その解決策の一つとして本発明のスクリーン印刷法*

*が提案される。この方法は、露光、現像あるいはエッチングなどの工程を行うことなくスクリーンを用いて基材上に直接像形成するので、フォトエッチング法、フォトリソ法に比べてより簡略化された像形成法である。

フロントページの続き

(72)発明者 石井 裕之
神奈川県横浜市磯子区4丁目3番2号205室

(72)発明者 許 栄花
神奈川県横浜市金沢区町屋町34番地30号202室

(72)発明者 板谷 博
千葉県市川市湊新田2丁目1番25号

Fターム(参考) 4J039 AE05 AE08 AE09 AE13 BA13
BA22 BA32 BA35 BC05 BC12
BC13 BC16 BC20 BC29 BC31
BC36 BC37 BC50 BC51 BC52
BC54 BC55 BE12 CA07 CA08
EA37 EA47 GA10
4J043 PA09 QB15 QB26 RA39 SA06
SB02 TA22 TA71 UA032
UA121 UA122 UA131 UA132
UA361 UB052 UB062 UB121
UB122 UB301 UB302 XA13
XB19 XB37 ZA33 ZB50